

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(11)Publication number : **05-102499**(43)Date of publication of application : **23.04.1993**

(51)Int.Cl.

H01L 31/00**G01J 1/02****H01L 31/08****H01L 37/02**(21)Application number : **03-257959**(71)Applicant : **NIPPON TELEGR & TELEPH
CORP <NTT>**(22)Date of filing : **04.10.1991**(72)Inventor : **TAMURA YASUAKI
OWAKI JUNICHI
SHIBUKAWA ATSUSHI****(54) INFRARED RAY DETECTING ELEMENT AND INFRARED DETECTOR**

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an inexpensive and highly sensitive infrared detector, and an infrared ray detecting element used in this detector.

CONSTITUTION: An infrared detecting element 10 is composed of a transparent electrode 2 and an electrode 3 with an optical detecting material layer 1 sandwiched therebetween. The optical detecting material layer 1 is a sulfide or a selenide of alkaline earth metal elements to which one or more elements selected from the group of Eu, Ce, Mn, and Cu and one or more elements selected from the group of Sm, Bi, and Pb are added. CaS: Eu or Sm is exemplified as the optical detecting material. The infrared detector detects an infrared ray by measuring variations in electric capacity between the transparent electrode 2 and the electrode 3 so that variations in polarizability of the optical detecting material layer resulting from the emission of an infrared ray can be detected.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 07.06.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2624410

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-102499

(43)公開日 平成5年(1993)4月23日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 31/00				
G 0 1 J 1/02	B	7381-2G		
H 0 1 L 31/08		7210-4M	H 0 1 L 31/ 00	B
		7210-4M	31/ 08	Z
審査請求 未請求 請求項の数 3 (全 8 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平3-257959

(22)出願日 平成3年(1991)10月4日

(71)出願人 000004226

日本電信電話株式会社
東京都千代田区内幸町一丁目1番6号

(72)発明者 田村 保暁
東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日
本電信電話株式会社内

(72)発明者 大脇 純一
東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日
本電信電話株式会社内

(72)発明者 渋谷 篤
東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日
本電信電話株式会社内

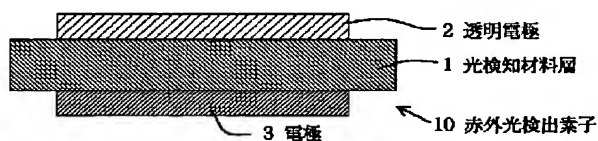
(74)代理人 弁理士 若林 忠

(54)【発明の名称】 赤外光検出素子および赤外光検出器

(57)【要約】

【目的】 安価で感度の高い赤外光検出器と、この検出器に用いられる赤外光検出素子とを提供する。

【構成】 本発明の赤外光検出素子10は、光検知材料層1を透明電極2と電極3とで挟持したものである。光検知材料層1は、アルカリ土類金属元素の硫化物あるいはセレン化物に、Eu, Ce, Mn, Cuの中から選択された1種以上の元素と、Sm, Bi, Pbの中から選択された1種以上の元素とをともに添加したものであり、CaS:Eu, Smが例示される。本発明の赤外光検出器は、透明電極2と電極3との間の電気容量の変化を測定することにより、赤外光が照射したことによる光検知材料層の分極率の変化を検出して赤外光を検出する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも一方が透光性を有する一対の電極と、前記電極間に挟持された光検知材料層とを有する赤外光検出素子において、

前記光検知材料層が、アルカリ土類金属元素の硫化物あるいはセレン化物に、ユーロピウム、セリウム、マンガ、銅の中から選択された 1 種以上の元素と、サマリウム、ビスマス、鉛の中から選択された 1 種以上の元素とをともに添加したものであることを特徴とする赤外光検出素子。

【請求項 2】 請求項 1 に記載の赤外光検出素子と、前記赤外光検出素子の電極間の電気容量を測定する電気容量測定器とからなる赤外光検出器。

【請求項 3】 電気容量の測定値の時間変化を検出する微分回路を有する、請求項 2 に記載の赤外線検出器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、赤外光を電気的に検出する赤外光検出素子と、この赤外光検出素子を用いた赤外光検出器に関する。

【0002】

【従来の技術】 光通信技術、光情報処理技術の進展により、近年、近赤外線領域に発光波長を有する赤外光源が各所で用いられるようになってきている。これに伴い、光部品、光材料などの製造部門、これら部品を用いてシステムを構築する部門あるいはこれらのシステムの保守部門において、赤外光を用いた検査の必要性が高まり、赤外光検出器の需要もますます増大してきている。現在、光通信用の光源としては、 $1.3\mu\text{m}$ 帯、 $1.55\mu\text{m}$ 帯の赤外光源が主に用いられており、これら波長域の赤外光を検出する検出器としては、例えば InGaAs を用いた半導体検出器が広く用いられている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 上述の InGaAs を用いた半導体検出器による赤外光検出器は、非常に高価であり、また赤外光の検出感度がただか -60dBm 程度であって微弱な赤外光を検出するには十分でないという問題点がある。

【0004】 本発明の目的は、安価で感度の高い赤外光検出器と、この検出器に用いられる赤外光検出素子とを提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明の赤外光検出素子は、少なくとも一方が透光性を有する一対の電極と、前記電極間に挟持された光検知材料層とを有する赤外光検出素子において、前記光検知材料層が、アルカリ土類金属元素の硫化物あるいはセレン化物に、ユーロピウム、セリウム、マンガ、銅の中から選択された 1 種以上の元素と、サマリウム、ビスマス、鉛の中から選択された 1 種以上の元素とをともに添加したものである。

【0006】 本発明の赤外光検出器は、本発明の記載の赤外光検出素子と、前記赤外光検出素子の電極間の電気容量を測定する電気容量測定器とからなる。

【0007】

【作用】 本発明の赤外光検出素子では、光検知材料層として、アルカリ土類金属元素の硫化物あるいはセレン化物に、 Eu 、 Ce 、 Mn 、 Cu のの中から選択された 1 種以上の元素と、 Sm 、 Bi 、 Pb のの中から選択された 1 種以上の元素とをともに添加したものをを用いているので、この光検知材料層の分極率が赤外光の照射で変化する。したがって、分極率の変化による電極間の電気容量の変化を測定することにより、赤外光を検出することができる。

【0008】 これまで、化合物半導体やゲルマニウム半導体などの半導体材料を除き、 $1.3\mu\text{m}$ 帯、 $1.55\mu\text{m}$ 帯の赤外光に対して感度を有し光照射により分極率が変化する無機材料は知られていなかった。そこで種々の材料について実験し検討した結果、本発明者らは、アルカリ土類金属元素の硫化物あるいはセレン化物に、 Eu 、 Ce 、 Mn 、 Cu のの中から選択された 1 種以上の元素と、 Sm 、 Bi 、 Pb のの中から選択された 1 種以上の元素とをともに添加した材料が、赤外線に対して高い感度を有し、赤外光の照射により大きく電気容量が変化することを見出した。ここでは、硫化カルシウム (CaS) に、ユーロピウム (Eu) とサマリウム (Sm) をともに添加した光検知材料 (以下 CaS:Eu, Sm と記載) を例に挙げて、この赤外光検出素子の動作原理を説明する。

【0009】 図 8 は、 CaS:Eu, Sm のバンドモデルを示す図である。この図から明らかなように、 CaS の禁制帯中で、 Eu と Sm はそれぞれ深さの異なる不純物準位を形成し、 Eu の準位は価電子帯の上端 (図示 V. B.) に近いところに、 Sm の準位は伝導帯の下端 (図示 C. B.) 近くの赤外光に感度を有する程度の浅いところに、それぞれ位置している。 Sm は +3 価が安定な原子価状態であるため、+2 価の Ca の位置に置換された場合、正に帯電して電子に対する吸引力を有するようになる。このため Sm はある一定数の Eu から電子を引抜いて電子を捕獲し、光検知材料は全体的には電気的中性を保っている。なお、電子を引き抜かれた Eu は +3 価となっている。この状態の光検知材料に赤外光を照射すると、 Sm の準位が赤外光に対する感度を持っているため、 Sm から電子が伝導帯に放出され、放出された電子が Eu に捕獲される。この電子移動により光検知材料の分極率が変化する、誘電率が変化して電気容量が変化する。

【0010】 図 9 は CaS:Eu, Sm の赤外波長感度特性を示す図である。この図から明らかなように、 CaS:Eu, Sm は $0.8 \sim 1.7\mu\text{m}$ にわたる波長領域の赤外光に対して感度があるから、 $1.3\mu\text{m}$ 帯、 $1.55\mu\text{m}$

m帯の赤外光を検出することができる。

【0011】SmからEuへ遷移する電子の数は入射する赤外線の光量に比例するため、電気容量の変化分は赤外線量に比例する。したがって、電気容量の変化分を測定することにより、赤外線量を測定することができる。また、SmからEuへ遷移する電子の単位時間当たりの数は入射した赤外線の強度に比例するため、電気容量変化の時間微分値は赤外線強度に比例する。したがって電気容量変化の時間微分を測定することにより、赤外線強度を測定することができる。

【0012】ここでは、母体としてCaSを用いこれに添加剤としてEuとSmを加えたものを光検知材料層に使用した例で説明したが、光検知材料層はこれに限られるものではない。アルカリ土類金属元素の硫化物あるいはセレン化物は、一般にCaSと同様のバンド構造を有するから、母体であるCaSの代わりに使用することができる。また、添加剤であるEuとSmとの代わりに、これらと同様に異なる深さの不純物準位を形成し、かつ母体中で複数の原子価状態をとり得るものであれば、添加剤として使用することができる。Euに代わって価電子帯の上端に近い準位を形成するものとしてCe, Mn, Cuなどがあり、またSmに代わって伝導帯の下端に近い準位を形成するものとしてBi, Pbがある。したがって本発明では、光検知材料層として、アルカリ土類金属元素の硫化物あるいはセレン化物に、ユーロピウム、セリウム、マンガ、銅の中から選択された1種以上の元素と、サマリウム、ビスマス、鉛の中から選択された1種以上の元素とをともに添加したものを使用することができる。

【0013】

【実施例】次に本発明の実施例について図面を参照して説明する。図1は本発明の赤外光検出素子の基本的な構成例を示す模式断面図、図2は本発明の赤外光検出器の基本的な構成例を示すブロック図、図3は微分回路を有する本発明の赤外光検出器の基本的な構成例を示すブロック図である。

【0014】図1に示した赤外光検出素子10は、光検知材料層1を透明電極2と電極3とで挟持した構成となっている。透明電極2は少なくとも赤外光を透過する。光検知材料層1は、アルカリ土類金属元素の硫化物あるいはセレン化物に、Eu, Ce, Mn, Cuの中から選択された1種以上の元素と、Sm, Bi, Pbの中から選択された1種以上の元素とをともに添加したものであり、これを有機材料中などに分散せたりして使用してもよい。この赤外光検出素子10を用いた赤外光の検出は、透明電極2と電極3間の電気容量の変化を測定することによって行なわれる。透明電極2側から光検知材料層1に赤外光が入射すると、上述したような原理によってこの光検知材料層1の誘電率が変化するので、透明電極2と電極3間の電気容量が赤外光の照射に応じて変化する。

る。

【0015】図2に示した赤外光検出器は、上述の赤外光検出素子10と電気容量測定器4とを組合せたものであり、電気容量測定器4によって赤外光検出素子10の透明電極2と電極3との間の電気容量を測定できるようになっている。ここで使用される電気容量測定器4としては、各種のブリッジ回路を使用したものなど市販のものをそのまま用いることができる。電気容量測定器4で透明電極2と電極3間の電気容量の変化分を測定することにより、赤外光検出素子10が受光した赤外線量を求めることができる。

【0016】図3に示した赤外光検出器は、上述の図2で示した赤外光検出器の電気容量測定器4の出力側に微分回路5を設けたものである。赤外光検出素子10の電気容量の変化を時間微分したものは赤外線の強度となるから、微分回路5の出力には、赤外光検出素子10で受光した赤外線の強度が現れることになる。

【0017】次に、本発明の赤外光検出素子の実施例について、具体的数値を挙げてさらに説明する。

【0018】【実施例1】光検知材料層としてCaS:Eu, Sm系の材料を用いて赤外光検出素子を作製した。図4はこの実施例1で用いた赤外光検出素子の構成を示す模式断面図であり、ガラス基板11の上に、ITO(1n2O3+SnO2)透明電極12、シリコン酸化膜13、シリコン窒化膜14、CaS:Eu, Sm光検知材料層15、シリコン窒化膜14、アルミニウム電極16を順次積層した構成となっている。シリコン酸化膜13、シリコン窒化膜14を用いなくても本発明の赤外光検出素子を実現できるが、これらの膜を使用することにより、素子の安定性や信頼性が向上する。

【0019】この赤外光検出素子を作製するに当たっては、まず、NA-40ガラス基板11を純水、アセトンなどで洗浄し、スパッタ法によりこのガラス基板11の表面にITO透明電極12を200nmの厚さで形成する。次に、このガラス基板11をECR(電子サイクロトロン共鳴)プラズマCVD装置内に設置し、原料ガスとしてシラン10sccmと酸素10sccmを導入し、投入マイクロ波出力600Wの条件で、厚さ100nmのシリコン酸化膜13を形成した。引き続きECRプラズマCVD装置により、シラン10sccmと窒素20sccmを導入し、投入マイクロ波出力600Wの条件で、厚さ100nmのシリコン窒化膜14を形成した。シリコン酸化膜13を設けたのは、このあとの光検知材料層15を形成する際の基板加熱によりITO透明電極12が劣化することを防ぐためである。

【0020】こののち、上述のシリコン窒化膜14までを形成したガラス基板11を真空蒸着装置内に設置し、このシリコン窒化膜14の上に厚さ1μmのCaS:Eu, Sm光検知材料層15を形成した。この光検知材料層15は、酸化ユーロピウム(Eu2O3)を200pp

m、酸化サマリウム (Sm_2O_3) を 200 ppm 添加した CaS ペレットを蒸発源とし、基板温度 500°C、薄膜堆積速度 50 nm/min の条件で、電子ビーム蒸着法により形成した。そして再びこの基板を ECR プラズマ CVD 装置内に設置し、シリコン窒化膜 14 を厚さ 100 nm で形成し、さらにその上にアルミニウム電極 16 を形成し、ECR プラズマ CVD 装置から取り出して ITO 透明電極 12 とアルミニウム電極 16 にそれぞれリード線を接続して赤外光検出素子を完成させた。

【0021】このようにした形成した赤外光検出素子と電気容量測定器（検出限界 1 pF）とを上述の図 2 のように接続して赤外光検出器を構成し、赤外光を照射する前の赤外光検出素子の ITO 透明電極 12 とアルミニウム電極 16 との間の容量を測定したところ、1000 pF であった。この状態で赤外光検出素子に赤外光を照射したところ、照射する赤外光量によって測定される電気容量が変化し、線量 1 μJ の赤外光の照射で 500 pF の容量変化を生じた。この電気容量測定器として検出限界が 1 pF のものを用いたから、赤外線量としての検出限界は 2 nJ ということになる。また電気容量測定器の出力側に微分回路を接続して赤外光の強度を測定したところ、1 pW の赤外光を検出することができた。以上より、本発明の赤外光検出素子および赤外光検出器は、極めて感度が高いことが明らかになった。

【0022】【実施例 2】表面に ITO 透明電極を形成した高分子フィルム 22 と表面に銅電極を形成した高分子フィルム 23 との間に、CaS:Eu, Sm 粉末をフッ素ゴム中に分散させたフィルム状とした光検知材料層 21 を挟持し、さらに全体を透明高分子フィルム 24 で挟持した構成の赤外光検出素子を用いた。図 5 はこの赤外光検出素子の構成を示す模式断面図である。

【0023】光検知材料層 21 を作製するにあたっては、まず、アセトンで溶解したフッ素ゴム中に CaS:Eu, Sm 材料粉末を分散させ、ITO 透明電極を形成した高分子フィルム 22 上に塗布して乾燥させた。この光検知材料層 21 を塗布形成した高分子フィルム 22 上に、銅電極を形成した高分子フィルム 23 を配し、さらにこれらを 2 枚の透明高分子フィルム 24 で挟んで熱圧着し、赤外光検出素子を形成した。光検知材料層 21 に添加される添加物の濃度は、Eu が 500 ppm、Sm が 150 ppm となるようにし、光検知材料層 21 の膜厚は 100 μm とした。

【0024】このようにした形成した赤外光検出素子と電気容量測定器（検出限界 1 pF）とを上述の図 2 のように接続して赤外光検出器を構成し、赤外光検出素子の高分子フィルム 22、23 のそれぞれに形成された ITO 透明電極と銅電極との間の赤外光を照射する前の容量を測定したところ、1000 pF であった。この状態で赤外光検出素子に赤外光を照射したところ、照射する赤外光量によって測定される電気容量が変化し、線量 1 μ

J の赤外光の照射で 500 pF の容量変化を生じた。電気容量測定器として検出限界が 1 pF のものを用いたから、赤外線量としての検出限界は 2 nJ ということになる。また電気容量測定器の出力側に微分回路を接続して赤外光の強度を測定したところ、1 pW の赤外光を検出することができた。以上より、本発明の赤外光検出素子および赤外光検出器は、極めて感度が高いことが明らかになった。

【0025】【実施例 3】実施例 1 では CaS:Eu, Sm 光検知材料層 15 を ECR プラズマ CVD 法によって形成しているが、ここではこの光検知材料層 15 をガスソース MBE（分子線エピタキシャル）法によって形成した例について説明する。

【0026】実施例 1 と同様にしてガラス基板 11 上に、ITO 透明電極 12、シリコン窒化膜 13、シリコン窒化膜 14 を順次積層し、そののちこの基板を MBE 装置内に設置し、厚さ 1 μm の CaS:Eu, Sm 光検知材料層 15 を形成した。この光検知材料層 15 は、Eu 濃度が 500 ppm、Sm 濃度が 150 ppm となるように別々の蒸発源に充填した Ca 金属、Eu 金属、Sm 金属をそれぞれ調節して加熱蒸発させて基板面に堆積させ、さらにこれと同時に硫化水素ガスを基板面に照射することによって形成した。このときの基板温度は 700°C、薄膜堆積速度は 50 nm/min とした。

【0027】こののち、実施例 1 と同様にして、光検知材料層 15 までは形成されたガラス基板 11 を ECR プラズマ CVD 装置内に設置し、厚さ 100 nm のシリコン窒化膜 14 を形成し、さらにその上にアルミニウム電極 16 を形成し、ITO 透明電極 12 とアルミニウム電極 16 にそれぞれリード線を接続して赤外光検出素子を完成させた。

【0028】このようにした形成した赤外光検出素子と電気容量測定器（検出限界 1 pF）とを上述の図 2 のように接続して赤外光検出器を構成し、赤外光を照射する前の赤外光検出素子の ITO 透明電極 12 とアルミニウム電極 16 との間の容量を測定したところ、2000 pF であった。この状態で赤外光検出素子に赤外光を照射したところ、照射する赤外光量によって測定される電気容量が変化し、線量 1 μJ の赤外光の照射で 1000 pF の容量変化を生じた。電気容量測定器として検出限界が 1 pF のものを用いたから、赤外線量としての検出限界は 1 nJ ということになる。また電気容量測定器の出力側に微分回路を接続して赤外光の強度を測定したところ、1 pW の赤外光を検出することができた。以上より、本発明の赤外光検出素子および赤外光検出器は、極めて感度が高いことが明らかになった。

【0029】【実施例 4】図 6 はこの実施例 4 で用いた赤外光検出素子の構成を示す模式断面図であり、シリコン (111) 基板 31 の上に、フッ化カルシウム (CaF_2) 膜 32、CaS:Eu, Sm 光検知材料層 33、シ

リコン窒化膜 34、ITO 透明電極 35 を順次積層した構成となっている。シリコン (111) 基板 32、フッ化カルシウム膜 32、CaS:Eu, Sm 光検知材料体層 33 をこの順に積層して形成すると、CaS:Eu, Sm 光検知材料層 33 は単結晶膜となって膜中の欠陥が減少する。このため欠陥を経由した電子の再結合が減少し、光照射によって生じた電子が有効に分極形成に寄与して感度の高い素子が得られる。

【0030】この赤外光検出素子を作製するに当たっては、まず、シリコン基板 31 を沸騰した硝酸中に浸して表面酸化膜を形成したのち純水で洗浄し、フッ化水素酸中に浸し酸化膜を除去し表面欠陥や汚れを除去したのち再び純水で洗浄し、塩酸、過酸化水素水、純水を 3 : 1 : 1 の比率で混合した混酸中に 10 分間浸し良質な表面酸化膜を形成し、さらに水洗乾燥する。そののち、このシリコン基板 31 を MBE 装置内に設置し、MBE 装置内を 10^{-8} Torr 以下にまで排気し、シリコン基板 31 を加熱して表面酸化膜を蒸発させシリコン (111) 清浄表面を露出させたのち、このシリコン基板 31 上に厚さ $1\mu\text{m}$ のフッ化カルシウム膜 32 を形成した。そして厚さ $1\mu\text{m}$ の CaS:Eu, Sm 光検知材料層 33 を形成した。この光検知材料層 33 は、Eu 濃度が 500 ppm、Sm 濃度が 150 ppm となるように別々の蒸発源に充填した Ca 金属、Eu 金属、Sm 金属をそれぞれ調節して加熱蒸発させて基板面に堆積させ、さらにこれと同時に硫化水素ガスを基板面に照射することによって形成した。このときの基板温度は 500°C 、薄膜堆積速度は $50\text{nm}/\text{min}$ とした。

【0031】こののち、光検知材料層 33 までが形成されたシリコン基板 31 を ECR プラズマ CVD 装置内に設置し、厚さ 100nm のシリコン窒化膜 34 を形成し、さらにその上に ITO 透明電極 35 を形成し、ECR プラズマ CVD 装置から取り出してシリコン基板 31 と ITO 透明電極 35 にそれぞれリード線を接続して赤外光検出素子を完成させた。

【0032】このようにした形成した赤外光検出素子と電気容量測定器（検出限界 1pF ）とを上述の図 2 のように接続して赤外光検出器を構成し、赤外光を照射する前の赤外光検出素子のシリコン基板 31 と ITO 透明電極 35 との間の容量を測定したところ、 1000pF であった。この状態で赤外光検出素子に赤外光を照射したところ、照射する赤外光量によって測定される電気容量が変化し、線量 100nJ の赤外光の照射で 500pF の容量変化を生じた。電気容量測定器として検出限界が 1pF のものを用いたから、赤外線量としての検出限界は 200pJ ということになる。また電気容量測定器の出力側に微分回路を接続して赤外光の強度を測定したところ、 0.1pW の赤外光を検出することができた。以上より、本発明の赤外光検出素子および赤外光検出器は、極めて感度が高いことが明らかになった。

【0033】【実施例 5】図 7 はこの実施例 5 で用いた赤外光検出素子の構成を示す模式断面図であり、ガリウムヒ素 (111) 基板 41 の上に、CaS:Eu, Sm 光検知材料層 42、シリコン窒化膜 43、ITO 透明電極 44 を順次積層した構成となっている。ガリウムヒ素 (111) 基板 41 と CaS:Eu, Sm 光検知材料層 42 をこの順に積層して形成すると、ガリウムヒ素 (111) と CaS との格子定数が近いこと、上述の実施例 4 よりもさらに欠陥の少ない CaS:Eu, Sm 単結晶膜が得られ、さらに感度の高い素子が得られる。

【0034】この赤外光検出素子を作製するに当たっては、まず、ガリウムヒ素基板 41 を純水、トリクロロエチレンなどで洗浄し、硫化アンモニウム溶液中に浸して表面安定化処理を施し、再び純水で洗浄して乾燥させる。

【0035】次いで、MBE 装置内にガリウムヒ素基板 41 を設置し、MBE 装置内を 10^{-8} Torr 以下にまで排気しながら基板を 300°C にまで加熱しつつ硫化水素ガスを基板に照射する。硫化水素ガスの流量はマスフローコントローラで調節して 10scm とし、このときの基板位置での硫化水素分圧は 7×10^{-6} Torr であった。10 分間この状態を維持して基板表面処理を施した後、基板温度を 500°C に上げ、このガリウムヒ素基板 41 上に CaS:Eu, Sm 光検知材料層 42 を $1\mu\text{m}$ の厚さで形成した。この光検知材料層 42 は、Eu 濃度が 500 ppm、Sm 濃度が 150 ppm となるように別々の蒸発源に充填した Ca 金属、Eu 金属、Sm 金属をそれぞれ調節して加熱蒸発させて基板面に堆積させ、さらにこれと同時に硫化水素ガスを基板面に照射することによって形成した。このときの薄膜堆積速度は $50\text{nm}/\text{min}$ とした。

【0036】こののち、光検知材料層 42 までが形成されたガリウムヒ素基板 41 を ECR プラズマ CVD 装置内に設置し、厚さ 100nm のシリコン窒化膜 43 を形成し、さらにその上に ITO 透明電極 44 を形成し、ECR プラズマ CVD 装置から取り出してガリウムヒ素基板 41 と ITO 透明電極 44 にそれぞれリード線を接続して赤外光検出素子を完成させた。

【0037】このようにした形成した赤外光検出素子と電気容量測定器（検出限界 1pF ）とを上述の図 2 のように接続して赤外光検出器を構成し、赤外光を照射する前の赤外光検出素子のガリウムヒ素基板 41 と ITO 透明電極 44 との間の容量を測定したところ、 1000pF であった。この状態で赤外光検出素子に赤外光を照射したところ、照射する赤外光量によって測定される電気容量が変化し、線量 50nJ の赤外光の照射で 500pF の容量変化を生じた。電気容量測定器として検出限界が 1pF のものを用いたから、赤外線量としての検出限界は 100pJ ということになる。また電気容量測定器の出力側に微分回路を接続して赤外光の強度を測定した

ところ、0.05 μ Wの赤外光を検出することができた。以上より、本発明の赤外光検出素子および赤外光検出器は、極めて感度が高いことが明らかになった。

【0038】以上の各実施例では、光検知材料層として粉末の光検知材料を有機バインダ中に分散させたものや、電子ビーム蒸着法、ガスソースMBE法などで製膜した光検知材料薄膜を用いたが、この他、スパッタ法、MO（有機金属）CVD法、CVD法などの各種薄膜形成法で作製した光検知材料層を用いた場合でも、検出感度の高い赤外光検出素子が実現できた。また、素子構成として反射防止を目的とする層や、光検知材料層の保護を目的とする層をさらに加えて形成した多層構造のものにおいても、検出感度の高い赤外光検出素子を実現できた。

【0039】

【発明の効果】以上説明したよう赤外光検出素子についての本発明は、光検知材料層として、アルカリ土類金属元素の硫化物あるいはセレン化物に、Eu, Ce, Mn, Cuの中から選択された1種以上の元素と、Sm, Bi, Pbの中から選択された1種以上の元素とをともに添加したものを用いることにより、安価で高感度の赤外光検出素子が得られるという効果がある。また、赤外光検出器についての本発明は、本発明の赤外光検出素子と電気容量測定器とを用いることにより、安価であって、高感度な赤外光検出器が得られるという効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の赤外光検出素子の基本的な構成例を示す模式断面図である。

【図2】本発明の赤外光検出器の基本的な構成例を示すブロック図である。

【図3】微分回路を有する本発明の赤外光検出器の基本

的な構成例を示すブロック図である。

【図4】実施例1で使用された赤外光検出素子の構成を示す模式断面図である。

【図5】実施例2で使用された赤外光検出素子の構成を示す模式断面図である。

【図6】実施例4で使用された赤外光検出素子の構成を示す模式断面図である。

【図7】実施例5で使用された赤外光検出素子の構成を示す模式断面図である。

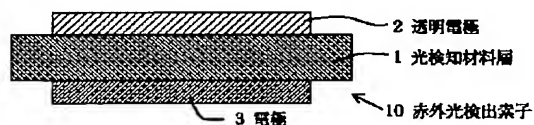
【図8】CaS:Eu, Smのバンドモデルを示す図である。

【図9】CaS:Eu, Smの赤外波長感度特性を示す特性図である。

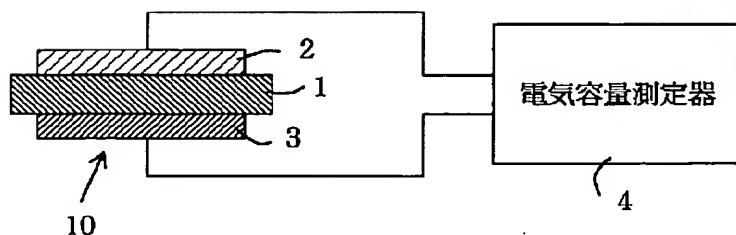
【符号の説明】

1, 15, 21, 33, 42	光検知材料層
2	透明電極
3	電極
4	電気容量測定器
5	微分回路
10	赤外光検出素子
11	ガラス基板
12, 35, 44	ITO透明電極
13	シリコン酸化膜
14, 34, 43	シリコン窒化膜
16	アルミニウム電極
22, 23	高分子フィルム
24	透明高分子フィルム
31	シリコン基板
32	フッ化カルシウム膜
41	ガリウムヒ素基板

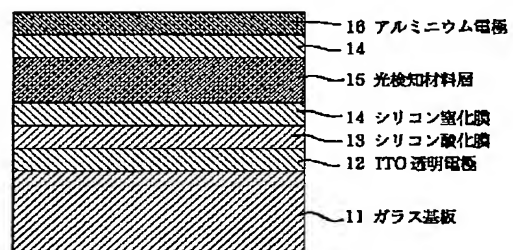
【図1】



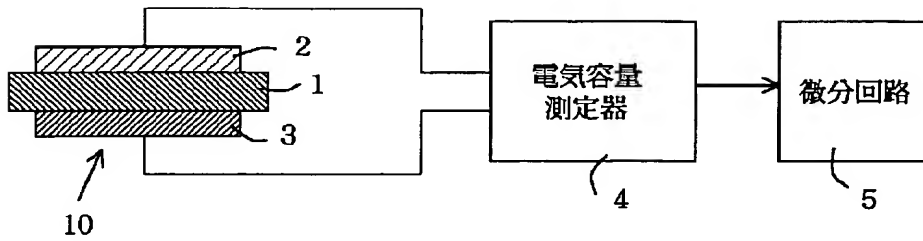
【図2】



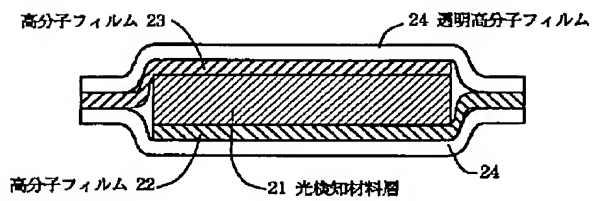
【図4】



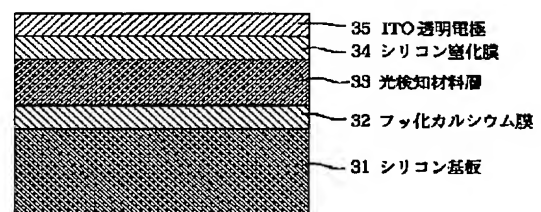
【図3】



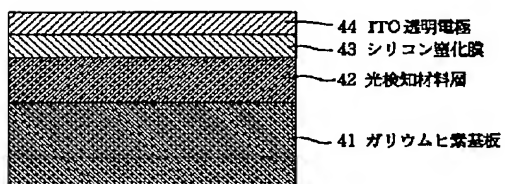
【図5】



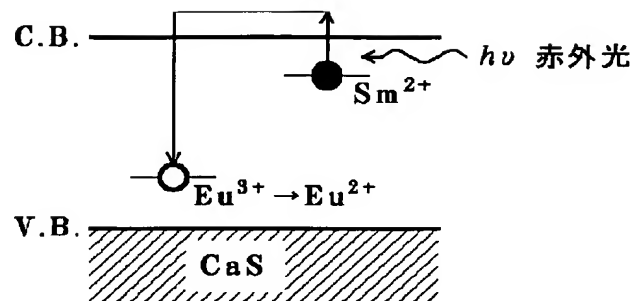
【図6】



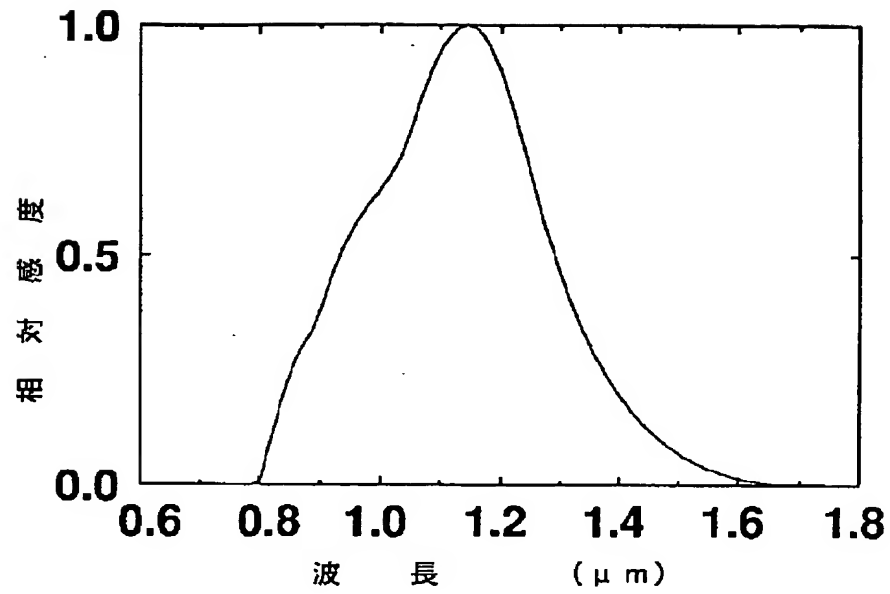
【図7】



【図8】



【図 9】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 5

H01L 37/02

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

9276-4M